Über die Einwirkung
von
Anilin auf Diazosalicylsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Richard Dierbach

aus Cottbus.

Greifswald.
Druck von Julius Abel.
1892.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Seinem Onkel

dem Königl. Regierungs-Bauführer

Herrn **Theodor Kunstmann**

als Zeichen der Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Die Reaktionen, welche beim Erwärmen von Anilin, Toluidin, Methylanilin u s. w. mit Azobenzolsalicylsäure und Säuren ähnlicher Constitution stattfinden, sind im Greifswalder Laboratorium von mehreren Chemikern untersucht und in ihren Dissertationen beschrieben worden. Ihr Verlauf ist kein glatter. Ausser gewissen, sonst regelmässig auftretenden, gut charakterisierten Verbindungen, wie Dianilidobenzochinonanil, Azophenin, Phenylimidphenol, Phenylimidphenylen u. s. w. bilden sich harzige Produkte in grösserer oder geringerer Menge, deren Struktur bisher noch nicht ermittelt werden konnte.

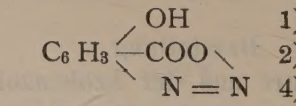
Während nun in den bisher ausgeführten Arbeiten immer die Einwirkung von Basen z. B. Anilin, auf Azosäuren, z. B. Azobenzolsalicylsäure, oder Amidoverbindungen, z. B. Amidosalicylsäure, Amidophenol, untersucht wurde, habe ich die Zersetzung der Diazosalicylsäure mit Anilin näher studiert.

Darstellung der Diazosalicylsäure aus der Azobenzolsalicylsäure.

Zur Darstellung der Diazosalicylsäure ging ich von der Azobenzolsalicylsäure aus, die auf bekannte Weise — conf. Held Dissert. Greifswald 1889, S. 6. — erhalten wurde. Ich reduzierte sie nun aber nicht, wie in der Regel geschieht, mit Zinnchlorür, sondern in alkalischer Lösung mit Zinkstaub. Diese Methode hat den Vorteil, dass sie in so viel Stunden beendet ist, als jene Tage in Anspruch nimmt. Um das Auftreten grösserer Mengen von secundären Zersetzungspro-

dukten zu verhüten, hat man allerdings gewisse Vorsichtsmassregeln zu beobachten. Die Zersetzung wird mit nicht zu grossen Quantitäten in Porzellanschalen von nicht über 3 Liter Inhalt, über freiem Feuer ausgeführt, und abwechselnd Zinkstaub und Natronlauge in kleinen Portionen in schneller Folge zugesetzt. Man kann so drei bis vier Schalen neben einander beschicken und fügt vorteilhaft den von der einen Reduktion zurückbleibenden Zinkschlamm zu der zweiten Portion, wodurch die Reduktion nicht unwesentlich beschleunigt wird. Denn gerade in dem lang dauernden Erhitzen bei Luftzutritt liegt die Gefahr für die Bildung der unliebsamen Zersetzungsprodukte. Das Ende der Reaktion ist leicht an der plötzlichen Entfärbung der rotbraunen Flüssigkeit und der lebhaften Wasserstoffentwicklung zu erkennen. Durch nicht im Überschuss zuzusetzende Schwefelsäure zu dem Filtrat wird die freie Amidosalicylsäure abgeschieden. Sie wird möglichst schnell von der darüberstehenden Flüssigkeit getrennt, weil sich schon beim Stehen dunkler gefärbte Teile ausscheiden. Durch Natriumnitrit und Salzsäure wird schliesslich die Amidosalicylsäure diazotiert und so die Diazosalicylsäure erhalten.

Diazosalicylsäure.



bildet gelbe, atlasglänzende, beim Eintrocknen verfilzende Nadeln. Sie löst sich schwer in Wasser und Alkohol, noch schwerer in Äther. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft sie nach Art der Diazokörper und hinterlässt einen gelben, flockigen Rückstand. Sie zersetzt sich beim anhaltenden Kochen mit Wasser nur langsam; selbst bei Zusatz von Natronlauge tritt unter Dunkelrotfärbung keine wesentlich stärkere Stickstoffentwicklung ein.

Einwirkung von Anilin auf Diazosalicylsäure.

Die Einwirkung von Anilin auf Diazosalicylsäure wurde unter wechselnden Bedingungen ausgeführt.

Bei den ersten Versuchen wurden 10 gr Diazosalicylsäure nach und nach in die vier- bis fünffache Menge Anilin eingetragen; bei späteren Versuchen wurde das Anilin mit dem halben Gewicht Benzol verdünnt, wodurch die Reaktion nur gemässigt wurde, sonst aber dieselben Produkte entstanden.

Beim Eintragen erfolgte die Einwirkung nach mässigem Erwärmen unter schwacher Gasentwicklung. Wendet man reines Anilin an, so darf nur gelinde erwärmt und sehr wenig Diazosalicylsäure auf einmal eingetragen werden, weil andernfalls leicht Explosionen erfolgen. Mit jemehr Benzol das Anilin verdünnt wird, mit desto geringerer Vorsicht braucht man vorzugehen.

Das sich entwickelnde Gas wurde in Kalkwasser geleitet und ein starker Niederschlag von Calciumcarbonat erhalten. Bei einem anderen Versuche wurde der Apparat mit Kohlensäure gefüllt und das beim Erwärmen auftretende Gas in einem mit Quecksilber abgesperrten Eudiometerrohr über Kalilauge aufgesammelt. Das nicht absorbierte Gas war nicht brennbar, löschte vielmehr einen brennenden Spahn aus und war mithin Stickstoff. Das Gas, welches beim Erwärmen der Diazosalicylsäure mit Anilin auftritt, ist also ein Gemenge von Kohlendioxyd und Stickstoff. Nach vierstündigem Stehen an einem warmen Orte war die Reaktion beendet und eine tiefdunkelrotbraune Lösung entstanden, die auf Zusatz des halben Volumen Äther nach 12stündigem Stehen an einem kühlen Orte einen dunkelrotbraunen krystallinischen Niederschlag von Dianilidobenzochinonanil und Azophenin abgesetzt hatte.

Bei einem Versuche, bei welchem 30 gr Diazosalicylsäure mit 120 gr Anilin und 40 gr Benzol auf einmal übergossen

wurde, steigerte sich die Temperatur so, dass der Kolben in kaltes Wasser gestellt werden musste, worauf die Reaktion in wenigen Minuten beendet war. Der nach Zusatz von Äther gebildete Niederschlag bestand aus Dianilidobenzochinonanil und Amidosalicylsäure; das Azophenin fehlte. Die von dem Niederschlage getrennte Lösung wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen vom Äther und Anilin befreit. In dem Destillat schieden sich einige Male beim Stehen Krystalle von Salol aus. Der Rückstand, der nach Entfernung des Äthers und Anilins blieb, betrug etwa 80% der angewendeten Diazosalicylsäure und war ein braunschwarzes, in der Kälte sprödes Harz, über welchem eine rotgelbe, wässrige Flüssigkeit stand. Aus dieser wurde Anilidosalicylsäure gewonnen, während aus dem Harz neue, gut charakterisierte Verbindungen nicht erhalten wurden.

Untersuchung der Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Anilin auf Diazosalicylsäure erhalten wurden.

I.

Dianilidobenzochinonanil und Azophenin.

Der diese beiden Körper enthaltende Niederschlag wurde behufs Trennung derselben mit Weingeist ausgekocht, der das Azophenin grösstenteils ungelöst liess. Die aus der Lösung abgeschiedenen Krystalle von Dianilidobenzochinonanil wurden nun nochmals aus Weingeist umkrystallisiert; so bildete es rotbraune zu fasces vereinte Nadeln, vom Schm. P. 198°, die analysenrein waren.

Analysen:

Von der bei 110° getrockneten Substanz lieferten:

1. 0,1483 gr : 0,4298 gr CO_2 u. 0,0785 gr H_2O
2. 0,1395 gr : 0,4059 gr CO_2 u. 0,0789 gr H_2O

3. 0,2045 gr: 21,1 cbcm N bei 10^0 u. 758 mm
4. 0,2358 gr: 23,0 cbcm N bei 10^0 u. 765 mm

für $C_{24}H_{19}N_3O = C_6H_2 \begin{cases} O \\ (C_6H_5NH)_2 \\ C_6H_5N. \end{cases}$

	berechnet:	gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C =	78,9 %.	79,0	79,35	—	—
H =	5,2 „	5,8	6,27	—	—
N =	11,5 „	—	—	11,24	11,75
O =	4,4 „	—	—	—	—
	100,0				

Die Krystalle waren also unzweifelhaft Dianilidobenzochinonanil und seine Bildung kann durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht werden:

$$C_6H_3 \begin{cases} OH \\ COO \\ N_2 \end{cases} + 3\,C_6H_5NH_2 = C_6H_2 \begin{cases} O \\ (C_6H_5NH)_2 \\ C_6H_5N \end{cases} + CO_2 + N + H_3.$$

Wie schon gesagt, sind Stickstoff und Wasserstoff nicht als Ammoniak aufgetreten. Der Wasserstoff und teilweise auch der Stickstoff werden somit an den weiteren Zersetzungen teilgenommen haben.

Das beim Lösen in Weingeist zurückbleibende Azophenin war leicht löslich in Chloroform und krystallisierte daraus in den charakteristischen glänzenden scharlachroten Täfelchen vom Schm.-P. 234 °, die auch in Benzol löslich waren.

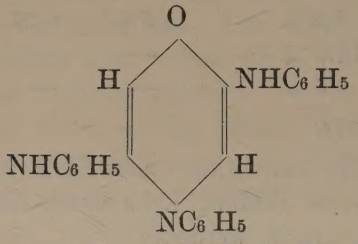
Der Bildungsprocess kann ausgedrückt werden durch die Gleichung:

$$C_6H_3 \begin{cases} OH \\ COO \\ N_2 \end{cases} + 4\,C_6H_5NH_2 = C_6H_2 \begin{cases} (C_6H_5NH)_2 \\ (C_6H_5N)_2 \end{cases} + CO_2 + N + H_3 + H_2O.$$

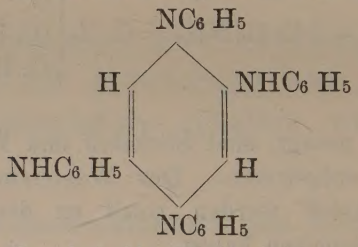
Die Bildung von Wasser wurde beobachtet.

Die beiden Körper: Dianilidobenzochinonanil und Azophenin sind schon als die beständig auftretenden Produkte bei einer grösseren Reihe von Reaktionen beobachtet werden. Eine kurzgefasste, möglichst vollständige Aufzählung der letzteren mag ein Bild von der Mannigfaltigkeit ihrer Entstehung geben.

Da das Dianilidobenzochinonanil:



bei Behandlung mit Anilin übergeht in das Azophenin: *)



so treten in der Regel beide Verbindungen gleichzeitig auf, und sind bisher erhalten worden bei der Einwirkung von Anilin auf:

Nitrosophenol und Nitrosodimethylanilin von Kimich [1]),

Diphenylnitrosamin[2]); Nitrosodiäthylanilin, Amidoazobenzol, Chrysoidin und Phenylamidoazobenzol von O. N. Witt. [3])

---

*) Fischer und Hepp Annal. d. Ch. 262 S. 248. Jäschin, Dissert. Greifswald. 1891.

[1]) Ber. VIII. S. 1026.

[2]) Ber. X. S. 1309.

[3]) Ber. XX. S. 1539.

Dianilidochinon von Zinke und Hagen.[4])

Nitrosomono-methyl und äthylanilin.[5])

Nitrosodiphenylamin,[6]) Chinonanilid (Dianilidochinon), Diamidochinondiamid,[7]) Dibromnitrosophenol,[8]) Nitrosoanilin,[9]) p-Nitrosodiphenyl-m-phenylendiamin,[10]) Nitrophenol[11]) von Fischer und Hepp.

p-Nitroso-m-oxydiphenylamin von Kohler.[12])

p-Nitroso-methyl-o-anisidin von T. Best.[13])

Chinonphenylimid und Diphenyl-p-azophenylen von v. Bandrowski.[14])

Chinon von Kehrmann.[15])

Nitrobenzolazosalicylsäure und β-Naphtalinazosalicylsäure von Gebeck.[16])

Azosalicylsäure von Held.[17])

p-Amidosalicylsäure von v. Rechenberg.[18])

Azobenzolsalicylsäure von Hanow.[19])

Azobenzolphenol, Disazobenzolphenol und einen Körper von der Formel $C_{12} H_{10} N_2 O_2$ (Dioxyazobenzol?) von Fitze.[20])

---

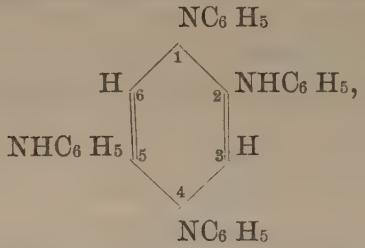
[4]) Ber. XVIII S. 787.
[5]) Ber. XX S. 2479.
[6]) Ber. XX S. 1253.
[7]) Ber. XX S. 328; XXI S. 683. Annal. d. Chem. 256 S. 258.
[8]) Annal. d. Chem. 262 S. 249. Ber XXI. 675.
[9]) Ber. XXI. 686.
[10]) Annal. d. Chem. 255 S. 146.
[11]) Annal. d. Chem. 262 S. 247.
[12]) Ber. XXI S. 910.
[13]) Annal. d. Chem. 255 S. 188.
[14]) Monatsh. f. Ch. 9 S. 415.
[15]) Ber. XXIII S. 898.
[16]) Dissert. Greifswald 1889.
[17]) Dissert. Greifswald 1889.
[18]) Dissert. Greifswald 1890.
[19]) Dissert. Greifswald 1890.
[20]) Dissert. Greifswald 1890.

Azobenzol-m-oxybenzoesäure, salzsaure p-Amido-m-oxybenzoesäure und Toluolazosalicylsäure von Jäschin.[21])

α-Naphtalinoxysalicylsäure von Wendt.[22])

Entdeckt wurde das Azophenin 1875 von Kimich (l. c.) und Kehrmann[23]) stellte 1890 zuerst die Constitution dieser Körperklasse fest.

In der Absicht, die beiden Wasserstoffatome, welche im Azophenin die Stellen 3 und 6 im Benzolkern einnehmen,



durch die Phenylgruppe zu ersetzen, so dass ein Diphenylazophenin entsteht, wurde ein Mol. Azophenin mit 2 Mol. Chlorbenzol in Schwefelkohlenstoff gelöst und bei Gegenwart von Aluminiumchlorid digeriert, um unter HCl-Abspaltung das genannte Condensationsprodukt zu erhalten. Salzsäure entwickelte sich in der That, auch konnte in geringer Menge ein Körper von grünem Flächenschimmer erhalten werden. Da es aber nicht gelang, ihn von noch unangegriffenem Azophenin zu reinigen, musste von einer weiteren Untersuchung desselben Abstand genommen werden.

II.

Amidosalicylsäure.

Jener auf S. 8 durch Ätherzusatz erhaltene Niederschlag von Dianilidobenzochinonanil und Amidosalicylsäure wurde

[21]) Dissert. Greifswald 1891.

[22]) Dissert. Greifswald 1891.

[23]) Ber. XXIII S. 899.

behufs ihrer Trennung mit starkem Alkohol gekocht, der die Amidosalicylsäure ungelöst zurückliess. Nachdem diese dann in Alkali gelöst und durch Säure wieder gefällt und gut gewaschen war, ging sie beim Kochen mit 50% Alkohol am Rückflusskühler in Lösung. Aus dem davon erhaltenen Filtrat schied sich nach dem Einengen auf das halbe Volumen eine schwarzbraune, undeutlich krystallinische Masse ab, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel entweder als bräunliche, glänzende Nadeln beim schnellen Erkalten, oder als dunkler gefärbte, zu Rosetten vereinigte rhombische Tafeln beim Einengen über Schwefelsäure im Vakuum erhalten wurde.

Letztere Methode ist vorzuziehen, da die Lösungen bei Luftzutritt amorphe Zersetzungsprodukte in unerwünschter Menge bilden. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 258° beobachtet. Die zur Analyse verwendete Amidosalicylsäure wurde durch Reinigung mit Tierkohle hellgrau erhalten.

Analysen:

Von der bei 110° getrockneten Substanz lieferten:

1. 0,2029 gr, 0,412 gr CO_2 und 0,0882 gr H_2O.
2. 0,2169 gr, 15,65 cbcm N bei 8,5° und 775 mm.

für $C_7H_7O_3N = C_6H_3\begin{cases} OH & 1) \\ COOH & 2) \\ NH_2 & 4) \end{cases}$

berechnet:	gefunden: I.	II.
C = 54,90 %	55,42	—
H = 4,57 „	4,83	—
N = 9,15 „	—	8,80.
O = 31,38 „		
100,00 %		

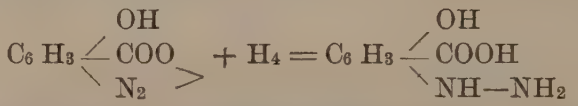
Es hatte sich demnach Amidosalicylsäure aus der Diazosalicylsäure zurückgebildet. Zu ihrer Identificierung wurde

sie mit salpetriger Säure diazotiert und Diazosalicylsäure mit den charakteristischen Eigenschaften erhalten. Zu beachten ist, dass auch Jäschin (l. c. S. 43) und Wendt (l. c. S. 29) Amidophenol und Amidosalicylsäure bei der Einwirkung von Dimethylanilin auf Azobenzolsalicylsäure erhalten haben.

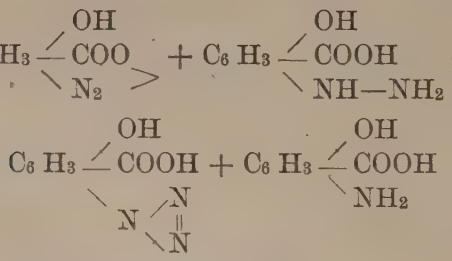
Die Bildung der Amidosalicylsäure aus der Diazosalicylsäure kann durch das Auftreten nascierenden Wasserstoffs erklärt werden, der ja nach der Bildungsgleichung für Dianilidobenzochinonanil und Azophenin entstand, aber nicht in dem sich entwickelnden Gase nachzuweisen war.

Die Entstehung der Amidosalicylsäure kann in folgender Weise vor sich gehen:

Diazosalicylsäure geht durch Wasserstoffaufnahme in Hydrazinsalicylsäure über,



auf welche noch unzersetzte Diazosalicylsäure so einwirkt, dass sich bildet Triazosalicylsäure (?) und Amidosalicylsäure gemäss:



Die genannten intermediären Körper konnten allerdings nicht gefunden werden. Doch gründet sich die Annahme dieser Processe auf analoge Reaktionen, die von Neumann[1])

[1]) Dissert. Greifswald 1889.

ausgeführt sind. Dieser erhielt durch Einwirkung von Diazobenzolsulfonsäure auf Hydrazinbenzolsulfonsäure neben Triazobenzolsulfonsäure die Amidobenzolsulfonsäure. Über Hydrazin- und Triazosalicylsäure finden sich in der Litteratur keine Angaben.

III.

Das Harz.

Der Rückstand, welcher nach Beseitigung des Äthers und Anilins aus dem vom Dianilidobenzochinonanil und Azophenin erhaltenen Filtrat gewonnen wurde (S. 8), war ein in der Kälte sprödes Harz. In Anbetracht dessen, dass dieses als Hauptreaktionsprodukt anzusehen ist, denn seine Menge betrug 80 % der Diazosalicylsäure, war es wünschenswert, über seine Natur Aufschluss zu erhalten. So viele darauf hinzielende Versuche aber auch angestellt wurden, sie waren meistens resultatlos. Das Harz besass im vollsten Masse jene unerfreulichen Eigenschaften, welche ihnen so oft eigen sind.

Das in der Kälte spröde, beim Erwärmen erweichende, schwarze, glänzende, sauer reagierende Harz löste sich leicht in Weingeist, Chloroform, sehr leicht in Aceton, ferner in Alkalien und in Ammoniak. Aus allen seinen Lösungen wurde es unverändert und amorph gefällt. Beim Kochen mit Weingeist und konzentr. Schwefelsäure am Rückflusskühler ging es in Lösung, um sich daraus auch wieder unverändert abzuschneiden. Beim Erhitzen mit konzentr. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 150° während vier Stunden fand Abspaltung einiger basischer Körper statt. Beim Öffnen des Rohres entströmte Salzsäure und wenig Kohlendioxyd unter mässigem Druck. Von einem nicht unverändert gebliebenen festen, schwarzen, harzigen Teile konnte eine blauschwarze Flüssigkeit abfiltriert werden, die zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure zur Trockne eingedampft,

einen krystallinischen Rückstand liess. Dieser löste sich leicht in kaltem Wasser bis auf einen geringen Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser hellgraue, bei 219° schmelzende, rhombische Tafeln einer salzsauren Basis lieferte. Wurden von der Lösung in kaltem Wasser einige Tropfen auf das Objektglas gebracht, so konnten unter dem Mikroskop 1. schön ausgebildete farblose Tetraëder, 2. kleine, bläulich gefärbte Täfelchen und 3. beim Eintrocknen ein Haufwerk feiner Nadeln — salzsaures Anilin — erkannt werden. Demnach lagen drei verschiedene Körper vor. Alle Bemühungen, sie von einander zu trennen, scheiterten; nur die Isolierung des salzsauren Anilins durch Destillation gelang. Beim Erhitzen der mit ausgeglühtem Sande gemischten und zur Trockne gebrachten Lösung in einer Retorte im luftverdünnten Raume destillierte ein hellgelber Teil und erstarrte im Retortenhalse zu einer wachsähnlichen Masse, die durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Äther krystallinisch ausgeschieden wurde und salzsaures Anilin war. Dieses ging sowohl aus dem bei 192° beobachteten Schmelzpunkt und dem beim Erwärmen mit Natronlauge auftretenden Anilingeruch, als auch aus der Salzsäurebestimmung hervor.

0,2998 gr Substanz über H_2SO_4 getrocknet lieferten:
0,3306 AgCl = 0,08409 HCl

für $C_6H_5NH_2HCl$

berechnet:	gefunden:
HCl = 28,18%	28,04

Durch Einwirkung von Salzsäure sind somit von dem ursprünglich sauer reagierenden Harze ausser Anilin mehrere basische Verbindungen abgespalten worden. Den zurückgebliebenen harzigen Teil weiter zu untersuchen, musste nach manchem vergeblichen Versuch aufgegeben werden.

IV.

Anilidosalicylsäure.

$$C_6H_3\begin{cases}OH & 1)\\ COOH & 2)\\ NHC_6H_5 & 4)\end{cases}$$

Die von dem Harze noch heiss abfiltrierte Flüssigkeit (S. 8.) schied beim Erkalten wenig dickflüssiges dunkles Harz und noch etwas Anilin ab. Darin eingebettet und an den Wandungen des Gefässes haftend, traten in geringer Menge hellgraue, stecknadelkopfgrosse Krystalle auf, die als Anilidosalicylsäure erkannt wurden. Beim Abdampfen der Flüssigkeit schieden sich nur noch wenige derselben aus. Ihre etwas umständliche Reinigung geschah in folgender Weise:

Nach möglichst vollständiger mechanischer Trennung von den Verunreinigungen wurden sie auf einem Filter gesammelt und in Natriumkarbonat gelöst. In der filtrierten Lösung verursachte verdünnte Schwefelsäure — bis zur schwachsauren Reaktion — einen schmutzig dunkelrot gefärbten Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser gelbe, warzenförmige Krystalle lieferte, die durch anhängenden Farbstoff oberflächlich rot erschienen. Von Neuem in möglichst wenig Natriumcarbonat gelöst, konnte durch pertielle Fällung mit Salzsäure zuerst eine schwarze, schmierige Masse entfernt werden; das Filtrat lieferte dann einen gelbgrauen Niederschlag, der sich in einem Überschuss von Salzsäure mit schön roter Farbe löste. Demnach hatte der Körper saure und basische Eigenschaften. Nachdem er jetzt in Ammoniak bei Vermeidung eines Überschusses gelöst war, erzeugte Barytwasser einen voluminösen, schmutzig gelben Niederschlag. Ohne zu filtrieren, wurde zur Fällung des überschüssigen Baryts Kohlensäure eingeleitet und nun das Ganze gekocht. Das in Lösung gegangene organische Baryumsalz

wurde vom Baryumkarbonat abfiltriert, das Filtrat über freier Flamme rasch zur Hälfte eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Bei dem langsamen Eindampfen auf dem Wasserbade bilden sich viele Zersetzungsprodukte. Das Baryumsalz schied sich in kleinen gelben Warzen ab. Versetzt man seine heisse, wässrige Lösung mit Schwefelsäure, so krystallisiert aus dem Filtrat schwefelsaure Anilidosalicylsäure in hellroten, zu Rosetten vereinigten Prismen. Diese wurden gesammelt und in möglichst wenig Natriumkarbonat gelöst. Daraus fällte vorsichtig zugefügte Salzsäure den freien Körper aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurden dann entweder fast farblose feine, büschelförmig vereinte Nadeln oder derbe, kleine Rosetten vom Schmelzpunkt 217,5° erhalten. Im reinen Zustande ist die Verbindung fast weiss und giebt kaum gefärbte alkalische und saure Lösungen. Von ihr hartnäckig anhaftenden geringen Mengen Farbstoff erscheint die alkalische Lösung gelb, die saure rot. Nur durch häufige Überführung in das Baryumsalz und Umwandlung desselben in das schwefelsaure Salz gelingt es schliesslich, die Anilidosalicylsäure so rein zu erhalten, dass weder die saure, noch alkalische Lösung gefärbt erscheinen. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 3 % von der angewendeten Diazosalicylsäure.

Analysen:

Von der bei 120° getrockneten Substanz lieferten:

1. 0,1590 gr, 0, 402 CO_2 und 0,0775 H_2O.
2. 0,1218 gr, 0,3037 CO_2 und 0,0590 H_2O.
3. 0,2610 gr, 14,0 cbcm N bei 20° und 753 mm.

für $C_{13}H_9NO_3 = C_6H_3\begin{cases} OH & 1) \\ CO\,OH & 2) \\ NHC_6H_5 & 4) \end{cases}$

berechnet:	gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 68,12 %	68,93	68,0	—
H = 4,80 „	5,28	5,37	—
N = 6,12 „	—	—	6,07.
O = 20,96 „			
100,00 %			

Die Anilidosalicylsäure ist kaum löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, in Alkohol, Chloroform und Äther, und giebt mit Eisenchlorid eine violette Eärbung.

Mit Rücksicht darauf, dass der Körper mit Säuren und Basen Verbindungen eingeht, dass er ferner im unreinen Zustande bei längerem Erhitzen Anilin und Salicylsäure als Zersetzungsprodukte liefert, ist die Annahme berechtigt, dass hier Anilidosalicysäure entstanden ist im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\COO\\N_2\end{cases} + C_6H_5NH_2 = C_6H_2\begin{cases}OH & 1)\\COOH & 2)\\NHC_6H_5 & 4)\end{cases} + N_2.$$

Stickstoff ist, wie schon gesagt, in dem sich entwickelnden Gase nachgewiesen worden. Darf die $-N_2-$ Gruppe nun als der Angriffspunkt für das Anilin betrachtet werden, so ist die Anilidosalicylsäure als das erste Einwirkungsprodukt von Anilin auf Diazosalicylsäure zu betrachten. Durch weitere Einwirkung von Anilin auf Anilidosalicylsäure kann dann das Dianilidobenzochinonanil und Azophenin entstanden sein. So und aus der relativen Unbeständigkeit der Anilidosalicylsäure erklärt es sich, dass sie in so geringer Menge resultiert.

Anilidosalicylsaures Baryum

wurde erhalten durch Lösen der freien Säure in nicht überschüssigem Ammoniak und Fällen mit Barytwasser, worauf es in der oben angegebenen Weise rein erhalten werden kann. Es bildet gelblich weisse, bis erbsengrosse Warzen, krystallisiert mit 6 Mol. Wasser und ist leicht in heissem,

schwerer in kaltem Wasser und in Weingeist löslich, unlöslich in Chloroform und Äther und schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 231°.

Analysen:

1. 0,4702 gr lufttrocknes Ba-Salz verloren bis zur Gewichtskonstanz im Xylolbade getrocknet: 0,0712 gr H_2O.

2. 1,1013 gr lufttrocknes Ba-Salz ebenso: 0,1668 gr H_2O.

3. 0,6850 Ba-Salz bei 110° getrocknet lieferten: 0,2695 $BaSO_4$ = 0,1584 Ba.

4. 0,3980 Ba-Salz bei 110° getrocknet lieferten: 0,1594 $BaSO_4$ = 0,0937 Ba.

für $\left(C_6H_3 \begin{matrix} OH \\ COOH \\ NHC_6H_5 \end{matrix} \right)_2 Ba, \; 6\,H_2O$

berechnet:		gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
$6\,H_2O$ = 18,15 %		17,88	18,10	—	—
Ba = 23,10 „		—	—	23,12	23,54

Schwefelsaure Anilidosalicylsäure

krystallisiert aus einer Lösung der freien Säure in verdünnter Schwefelsäure in hellrosa gefärbten Rosetten, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind.

0,4155 gr Substanz bei 110° getrocknet gaben: 0,1720 $BaSO_4$ = 0,0720 H_2SO_4.

für $\left(C_6H_3 \begin{matrix} OH \\ CO\,OH \\ NH\,C_6H_5 \end{matrix} \right)_2 H_2SO_4$

berechnet:	gefunden:
H_2SO_4 = 17,62 %	17,40.

Ist die für die Anilidosalicylsäure gegebene Formel richtig, so muss daraus durch Abspaltung der CO_2-Gruppe

das u. a. auch von v. Rechenberg (l. c. S. 8) und von Jäschin (l. c. S. 18) erhaltene p-Oxydiphenylamin oder p-Anilidophenol entstehen.

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\COOH\\NH\,C_6H_5\end{cases} = CO_2 + C_6H_4\begin{cases}OH\\NH\,C_6H_5\end{cases}\quad\begin{matrix}(1\\(4\end{matrix}$$

Beim Erhitzen der Anilidosalicylsäure mit gebranntem Marmor in einer kleinen Retorte destillierte ein bräunlich gelbes Öl, welches in dem Retortenhalse krystallinisch erstarrte. Nachdem es in heissem Wasser gelöst war, schied es sich beim Erkalten als ein rein weisser Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln erschien, die jedoch noch stark verunreinigt waren. Das krystallinisch erstarrte Öl löste sich auch in Natronlauge und wurde aus dieser Lösung durch Essigsäure gefällt. Alle diese Eigenschaften decken sich mit denen des p-Anilidophenols. In Folge starker Verunreinigung liegt der Schmelzpunkt nicht bei 71°, sondern bei 80°. Von einer Reinigung und Analyse musste der geringen Menge wegen abgesehen werden.

V.

Versuche, die Anilidosalicylsäure auf anderem Wege zu erhalten.

A.

Da die Ausbeute an Anilidosalicylsäure trotz mancher Modificationen nicht erhöht werden konnte, und schliesslich die Diazosalicylsäure ihrer zeitraubenden Darstellung wegen auch nur in beschränkter Menge zur Verfügung stand, wurden verschiedene andere Wege eingeschlagen, um sie in grösserer Menge zum weiteren Studium ihrer Eigenschaften zu erhalten.

Wenngleich das gewünschte Ziel nicht erreicht wurde,

so sind doch die Versuche der Mitteilung wert, da sie manches Neue enthalten.

Der erste leitende Gedanke war der, in einer Bromsalicylsäure (OH^{1}. $COOH^{2}$. Br^{4}) das Brom durch den Anilinrest zu ersetzen; in der Voraussetzung, dass das Brom in dem Benzolkern bei Gegenwart mehrerer negativer Gruppen sich durch basische Radikale ersetzen liesse.[1])

Bromsalicylsäure. Ich erhielt die Bromsalicylsäure zuerst aus der Diazosalicylsäure durch Behandlung ihrer weingeistigen Mischung mit conc. Bromwasserstoffsäure bei Gegenwart von frisch gefälltem Kupferpulver.[2])

Unter gleichmässiger N-Entwicklung und Erwärmung ging die Reaktion vor sich und war beendet, als eine über dem unverändert gebliebenen Kupferpulver klare Flüssigkeit resultierte. Beim Filtrieren in die vierfache Menge Wasser entstand ein hellgrauer flockiger Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser den für die p-Bromsalicylsäure gegebenen Schmelzpunkt von 164°, sowie die übrigen charakteristischen Eigenschaften besass.

Schon Heldt[3]) stellte aus der Diazosalicylsäure die Bromsalicylsäure dar durch Kochen unter erhöhtem Druck. Zur Gewinnung grösserer Mengen wurde aber die bequeme Methode von Hübner und Heintzerling[4]) angewendet, nach welcher auf in Schwefelkohlenstoff verteilte Salicylsäure Brom einwirken gelassen wird.

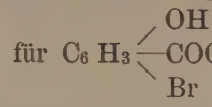
Einwirkung von Anilin auf Bromsalicylsäure: Lässt man Anilin auf Bromsalicylsäure ohne Condensationsmittel einwirken, so bildet sich immer bromsalicylsaures Anilin. Am besten wurde es erhalten, wenn 1 Mol. Anilin zu 1 Mol. Bromsalicylsäure in ätherischer Lösung gegossen wurde. Die Mischung gestand nach einer Minute unter Er-

[1]) Schöpff Ber. XXII 3281.
[2]) Gattermann Ber. XXIII 1218.
[3]) Dissert. Greifswald 1889, S. 13.
[4]) Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 769.

wärmung zu einem weissen, festen Krystallbrei, der nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser, in dem er leicht löslich ist, in zolllangen Nadeln anschoss und beim Trocknen einen weissen, asbestähnlichen Filz lieferte, mit dem Schmelzpunkt 134°.

Von der bei 80° getrockneten Substanz lieferten:

0,2325 gr. 0,1436 AgBr = 0,0611 Br.



für $C_6H_3(OH)(Br)COOH$, $C_6H_5NH_2$

berechnet:	gefunden:
Br = 25,80 %.	26,28.

Anilin und Bromsalicylsäure bei Gegenwart von Phosphortrichlorid vereinigt sich zu Bromsalicylsäureanilid. (Aluminiumchlorid kann nicht als Condensationsmittel verwendet werden, da die freie Hydroxylgruppe dann in Reaktion tritt; ebenso hat sich Zinkchlorid als unbrauchbar erwiesen).

Zu dem Zwecke schmilzt man die Bromsalicylsäure mit Anilin in einer kleinen Porzellanschale zusammen, zerreibt nach dem Erkalten zu einem Pulver und fügt allmählich 2 Mol. Phosphortrichlorid unter beständigem Durcharbeiten der Mischung mit einem Pistill hinzu. Unter vorübergehender Erweichung der Masse tritt lebhafte Salzsäureentwicklung ein und um die Reaktion zu beenden, erhitzt man das Ganze im Ölbade auf ca. 170°, bis keine Salicylsäure mehr entweicht. Aus der heissen, weingeistigen Lösung des festen Reaktionsproduktes scheidet sich beim Erkalten Bromsalicylsäureanilid erst in Flocken ab, die beim Stehen bis 1 cm lange Nadeln liefern. Zu ihrer Reinigung wurden sie in verdünnter Natronlauge gelöst, durch Salzsäure gefällt, gut gewaschen und aus Weingeist umkrystallisiert. So erhält man weisse, seidenglänzende, beim Trocknen verfilzende Nadeln vom Schmelzpunkt 222°.

Von der bei 120° getrockneten Substanz lieferten:

1. 0,2545 gr 10,2 cbcm N bei 10° und 762 mm.
2. 0,2219 gr 0,137 Ag Br = 0,0583 Br.

für $C_6H_3 \begin{cases} OH \\ CONH\,C_6H_5 \\ Br \end{cases}$

	berechnet:	gefunden: I.	II.
N =	4,80 %.	4,81	—
Br =	26,36 „	—	26,27.

Bromsalicylsäureanilid ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Äther, Chloroform, Benzol. Mit Eisenchlorid entsteht in der Kälte eine violette Färbung, die beim Erwärmen schmutzig braun wird.

In der Annahme, dass die freie Carboxylgruppe der Salicylsäure hindernd auf die Condensation in dem gewünschten Sinne wirken könnte, wurde statt der freien Säure der Bromsalicylsäurephenyläther angewendet.

Über Bromsalicylsäurephenyläther (Bromsalol) findet sich nur eine kurze Notiz von H. Eckenroth im Archiv der Pharmacie 1886, S. 930, der durch vorsichtigen Zusatz von Brom zu in absolutem Alkohol gelöstem Salol bis zur Sättigung die Verbindung erhalten hatte. Nach folgenden 2 Methoden kann das Bromsalol bequem in beliebiger Menge erhalten werden.

a. Analog der Hübner-Heintzerling'schen Darstellungsweise (l. c.) für Bromsalicylsäure kann das Bromsalol erhalten werden durch Einwirkung von Brom (2 Mol.) auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Salol (1 Mol.). Nach 24 Std. hat sich der grösste Teil Bromsalol in schön ausgebildeten glasartigen Prismen ausgeschieden. Die überstehende Mutterlauge liefert beim Verdunsten noch so viel, dass die Ausbeute fast quantitativ ist. Nach dem Umkrystallisieren aus Weingeist erhält man weisse, feste, glasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 112°.

b. Analog dam Seifert'schen Verfahren zur Gewinnung des Salols[1]) kann das Bromsalol aus Bromsalicylsäure und Phenol mit Phosphortrichlorid erhalten werden. Auch hier gewinnt man nach dem Umkrystalliren aus Weingeist dieselben weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 112°. Ausser dem gleichen Schmelzpunkt liefern sie bei der Verseifung mit Natronlauge dieselbe Bromsalicylsäure vom Schmelzpunkt 164°; mithin sind sie identisch und enthalten das Brom in der Parastellung zur Hydroxylgruppe.

Von der bei 80° getrockneten Substanz lieferten:

0,2905 gr: 0,1852 gr Ag Br = 0,0788 Br.

für $C_6H_3\begin{cases}OH & 1)\\ COO\,C_6H_5 & 2)\\ Br & 4)\end{cases}$

berechnet:	gefunden:
Br = 27,30%	27,12%

Wenngleich Eckenroth den Schmelzpunkt seines Bromsalols zu 98,5° angibt, so glaube ich doch, dass es mit dem von mir erhaltenen identisch ist. Auch ich fand zuerst einen Schmelzpunkt von 100°, der nach wiederholtem Umkrystallisieren des Körpers auf 112° stieg und dort constant blieb.

Das Bromsalol ist ausgezeichnet durch seine Krystallisationsfähigkeit und ist leicht löslich in Weingeist, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Eine Einwirkung von Anilin auf Bromsalol fand auch nicht bei Gegenwart von Condensationsmitteln in dem gedachten Sinne statt.

In der Erwartung, das ziemlich fest gebundene Brom aus dem Kern als Bromnatrium eliminieren zu können, wurde

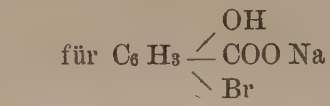
Natriumacetanilid auf Bromsalol

einwirken gelassen, um darauf das ev. entstehende Acetanilidosalol durch Verseifung in Anilidosalicylsäure und Essigsäure und Phenol zu zerlegen. Die Einwirkung ging aber

[1]) Journ. f. pr. Chem. 31, S. 470.

in einer ganz andern Weise vor sich. Nach dreistündigem Erhitzen von Bromsalol und Natriumacetanilid im zugeschmolzenen Rohre auf 160° hatten sich farblose quadratische Blättchen — Bromsalicylsaures Natrium — in einer hellgelben Flüssigkeit ausgeschieden. Sie wurden auf einem Filter gesammelt, mit etwas Alkohol gewaschen und aus 50%igem Alkohol umkrystallisiert, als weisse, perlmutterglänzende Täfelchen erhalten, aus deren wässriger Lösung durch Säure wieder Bromsalicylsäure abgeschieden wurde.

0,2510 gr Substanz bei 120° getrocknet lieferten:
0,1770 AgBr = 0,0753 Br.

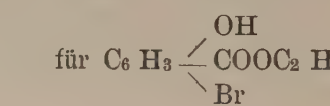


berechnet:	gefunden:
Br = 29,29 %.	30,0 %.

Der vom bromsalicylsauren Natrium abfiltrierte Teil wurde zur Trockne eingedampft, wobei ein intensiver Phenolgeruch auftrat, und dem Rückstande durch Wasser noch bromsalicylsaures Natrium entzogen. Aus dem in Wasser unlöslichen Teile konnte erstens Diphenylacetamid mit dem Schmelzpunkt von 100° isoliert werden, dann noch ein Bromsalicylsäureäthyläther als weiche, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 50°, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Weingeist analysenrein waren.

Von der über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanz lieferten:

1. 0,2356 gr 0,3779 CO_2 u. 0,0795 H_2O.
2. 0,2225 gr 0,1670 AgBr = 0,07164 Br.



berechnet:	gefunden:	
	I.	II.
C = 44,08 %	43,73	—
H = 3,30 „	3,74	—
Br = 32,65 „	—	31,94
O = 19,97 „	—	—
100,00.		

Der Bromsalicylsäureäthyläther ist leicht löslich in Weingeist, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, auch in Alkalien. Durch Kochen mit Natronlauge wird er verseift. Seine weingeistige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Die Entstehung der genannten Körper kann folgendermassen erklärt werden: Natriumacetanilid wirkt auf Bromsalol im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\COOC_6H_5\\Br\end{cases} + NaNC_6H_5C_2H_3O =$$

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\COONa\\Br\end{cases} + N(C_6H_5)_2C_2H_3O.$$

und liefert bromsalicylsaures Natrium und Diphenylacetamid. Ferner wirkt der absolute Alkohol auf Bromsalol unter Druck nach der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\COOC_6H_5\\Br\end{cases} + C_2H_5OH = C_6H_3\begin{cases}OH\\COOC_2H_5\\Br\end{cases} + C_6H_5OH,$$

so dass hierbei sich bilden Bromsalicylsäureäthyläther und Phenol.

Zur Identificierung des Bromsalicylsäureäthyläthers wurde er mit dem durch Bromierung des Salicylsäureäthyläthers — nach dem Hübner-Heintzerling'schen Verfahren (l. c.) — erhaltenen verglichen. Die Eigenschaften beider deckten sich in allen Fällen. Zur Bromierung des Äthyläthers lässt man die Lösung von 1 Mol. des Äthers und 2 Mol. Brom in der vierfachen Menge

Schwefelkohlenstoff 24 Stunden in der Kälte stehen. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bleibt der Bromsalicylsäureäthyläther krystallinisch zurück und wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist in glänzend weissen, geruchlosen Nadeln erhalten.

B.

Die bisher erhaltenen Resultate zeigten, dass auf diesem Wege das Ziel nicht erreicht werden konnte. In den nun zu beschreibenden Versuchen ist die Anilidosalicylsäure zwar wiederum nicht erhalten worden, aber es traten doch einige Verbindungen auf, die z. T. als ihre Derivate anzusehen sind.

In der erwähnten Schöpff'schen Arbeit (l. c.) wird speziell die leichte Einwirkung des Dinitrochlorbenzols $C_6H_3(\overset{2}{N}O_2)_2\overset{4}{}\overset{1}{Cl}$ auf Amidoverbindungen hervorgehoben. Von letzteren sind bisher das Amidophenol von Schöpff[1]) und das β-Naphtylamin von Heim[2]) herangezogen worden. Ersterer erhielt ein Dinitranilidophenol und letzterer ein Dinitrophenyl-β-Naphthylamin.

Im Anschluss an diese Arbeiten versuchte ich nun, die Amidosalicylsäure — in welcher allerdings neben der Amidogruppe noch 2 negative Radikale enthalten sind — mit dem genannten Dinitrochlorbenzol zu vereinigen, um auf diese Weise eine Dinitranilidosalicylsäure zu erhalten. Aus dieser sollte durch Eliminierung der beiden Nitrogruppen die Anilidosalicylsäure hervorgehen. Die Bildung der Dinitranilidosalicylsäure gelang ziemlich glatt, dagegen liessen sich die beiden Nitogruppen nicht durch Wasserstoff ersetzen. Die ausgeführten Versuche gehen denen von Heim (l. c.) vollkommen parallel in Bezug auf Reaktionsbedingungen und Farbenerscheinungen, was nicht vorauszusetzen war, denn Heim hatte mit einem Amin und ich mit einer Amidooxycarbonsäure zu

[1]) Ber. XXII. 32.
[2]) Ber. XXI 589.

operieren. Um so mehr überraschte mich die Ähnlichkeit, als mir die Heim'sche Arbeit erst am Ende der meinigen bekannt wurde.

Heim reduzierte das erhaltene Dinitrophenyl-β-Naphtylamin einmal mit Zinnchlorür und erhielt einen Körper, den er als β-Naphtyltriamidobenzol ansah, doch nicht rein erhalten konnte. Ich erhielt durch Reduktion der Dinitranilidosalicylsäure mit Zinnchlorür eine Diamidanilidosalicylsäure, die als schwefelsaure und salzsaure Verbindung rein und daraus als freie Säure gewonnen wurde. Unmöglich aber war es, durch Diazotierung dieser schliesslich zur Anilidosalicylsäure zu gelangen.

Ein zweites Mal reducierte Heim (l. c.) seine Dinitroverbindung mit weingeistigem Schwefelammonium und erhielt ein Nitramidophenyl-β-Naphtylamin. Durch Diazotierung dieses letzteren kam er zu einem Nitrophenylazimido-β-Naphtylamin, das durch seine Beständigkeit gegen chemische Agentien ausgezeichnet ist. Als ich die Dinitranilidosalicylsäure mit Schwefelammonium reduzierte, erhielt ich auch eine Nitramidanilidosalicylsäure und aus dieser durch Diazotierung eine Nitrophenylazimidosalicylsäure, an deren gleicher Beständigkeit die Bildung der Anilidosalicylsäure scheiterte.

Die in dem Folgenden beschriebenen Verbindungen sind demnach:

1. Dinitranilidosalicylsäure.
2. Diamidanilidosalicylsäure und deren schwefelsaure und salzsaure Verbindung.
3. Nitramidanilidosalicylsäure und
4. Nitrophenylazimidosalicylsäure.

Dinitranilidosalicylsäure.

$$(\overset{2}{N}O_2)\,{}_2C_6\,H_3\,\overset{1}{N}H{-}C_6\,H_3\,\begin{matrix}/OH\\ \backslash COOH\end{matrix}$$

Dinitrochlorbenzol (1 Mol.) und Amidosalicylsäure (2 Mol.)

wurden mit 85%igem Alkohol entweder im zugeschmolzenen Rohre 3 Std. auf 130—140° erhitzt, oder in einem starken Zersetzungskolben unter einem Überdruck von 450 mm Quecksilber 4 Std. gekocht. Von entstandener Dinitranilidosalicylsäure erscheint das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Reaktionsprodukt feurig ziegelrot. Es wurde auf einem Filter gesammelt, zur Entfernung von ev. noch vorhandenem Dinitrochlorbenzol mit etwas warmem Weingeist gewaschen, darauf in kalter, verd. Natronlauge gelöst und durch Salzsäure aus dem Filtrat die Dinitranilidosalicylsäure als feurig ziegelroter Niederschlag abgeschieden. Sie wurde auf einem Filter gesammelt und gewaschen; aus dem Filtrat konnte salzsaure Amidosalicylsäure zurückerhalten werden. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Zur Stickstoffbestimmung wurde sie aus Weingeist umkrystallisiert.

0,2665 gr der bei 110° getrockneten Substanz lieferten: 29,2 cccm N bei 10° und 773 mm.

für $(NO_2)_2\,C_6\,H_3\,NH—C_6\,H_3\begin{cases}OH\\COO\,H\end{cases}$

berechnet:	gefunden:
N = 13,16%	13,34%

Dass demnach die genannte Verbindung vorliegt, unterliegt wohl keinem Zweifel, überdies erwies sie sich als chlorfrei.

Die Dinitranilidosalicylsäure krystallisiert in feinen Nadeln und schmilzt bei 272° unter Zersetzung. Sie ist löslich in Weingeist, Äther, Chloroform, Benzol, leicht löslich in Aceton. Alkalien lösen sie mit intensiv dunkelroter Farbe. Sie färbt Seide, Wolle, Baumwolle brandgelb.

Diamidanilidosalicylsäure.

$$(\overset{2\ 4}{N}H_2)_2\,C_6H_3\,\overset{1}{N}H\,—\,C_6\,H_3\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$$

Die Dinitranilidosalicylsäure wurde mit conc. Zinnchlorür

und etwas metallischem Zinn auf dem Dampfbade erwärmt. Unter zuerst ziemlich lebhaftem Aufschäumen ging die Reaktion vor sich und war nach 4 Std. beendet. Die klare, grünlich gelbe, filtrierte Lösung wurde stark verdünnt und durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Das zinnfreie Filtrat wurde wegen seiner äusserst leichten Oxydierbarkeit in einer Retorte unter anhaltendem Einleiten von Schwefelwasserstoff eingedampft und aus der conc. violett gefärbten Lösung krystallisierte dann die salzsaure Diamidanilidosalicylsäure in bläulich gefärbten Nadeln, die beim Trocknen an der Luft bald dunkler wurden. Durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Äther konnte sie rein weiss erhalten werden, um sich nach kurzer Zeit wieder blau zu färben. Da die schwefelsaure Diamidanilidosalicylsäure beständiger und weniger leicht löslich in Wasser war, wurde zu der conc. salzsauren Lösung etwas Schwefelsäure gefügt und zur Trockne eingedampft. Durch Umkrystallisieren des Rückstandes aus absolutem Alkohol wurde die schwefelsaure Diamidanilidosalicylsäure in hellrosa gefärbten Nadeln erhalten.

0,546 gr Substanz bei 110° getrocknet lieferten:

0,352 gr $BaSO_4$ = 0,148 H_2SO_4

für $(NH_2)_2C_6H_3NH - C_6H_3\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} \cdot H_2SO_4$

berechnet:	gefunden:
H_2SO_4 = 27,45 %	27,10 %.

Die Diamidonilidasalicylsäure besitzt die den Triamiden eigene äusserst leichte Oxydierbarkeit unter Blaufärbung. Sie wurde durch vorsichtiges Neutralisieren ihrer sauren Lösung mit Natriumkarbonat rein weiss abgeschieden, färbte sich aber schon während des Absetzens lebhaft violett und bald tief dunkelblau. In Wasser ist sie unlöslich; in Weingeist, Äther und Chloroform löslich. Ihre sauren Lösungen färben sich nach kurzer Zeit rötlich, ihre alkalischen augenblicklich dunkelblau.

Das Verhalten der Diamidanilidosalicylsäure gegen salpetrige Säure wurde untersucht, ohne dabei zu definitiven Resultaten zu gelangen. Aus Mangel an Material und Zeit konnten die Untersuchungen nicht fortgesetzt werden, wenngleich ihre Lösung manche interessante Frage beantworten würde; die Diazotierung kann sich auf die 2 Amidogruppen und auf die Imido- und die Carboxylgruppe erstrecken, und die beiden Amidogruppen müssten allein diazotiert werden, wenn eine Anilidosalicylsäure durch Zersetzung daraus entstehen sollte.

Bei dem mehrfach geänderten Verfahren im Diazotieren wurden nur braune, nicht krystallinische Körper erhalten, die sich in sofern als Diazoverbindungen erwiesen, als sie bei der Zerlegung mit Kupferpulver und Weingeist Stickstoff entwickelten; jedoch von krystallinischen Verbindungen nur äusserst geringe Mengen lieferten. Zu gleich ungünstigen Resultaten gelangten Zinke und Lawson bei der Zersetzung ähnlicher Diazokörper.[1])

Nitramidanilidosalicylsäure.

$$\overset{2}{N}H_2\,\overset{4}{N}O_2\,C_6\,H_3\,\overset{1}{N}H - C_6\,H_3 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$$

Dinitranilidosalicylsäure wurde in conc. Ammoniak gelöst und dazu die zehnfache Menge gesättigtes Schwefelammonium gegossen. In die in einer Retorte befindliche Mischung wurde unter gelinder Erwärmung vier Std. Schwefelwasserstoff geleitet, darauf das Ganze in einer Schale zur Trockne eingedampft und das nitramidanilidosalicylsaure Ammonium durch Salzsäure zerlegt und gelöst. Um aus der filtrierten salzsauren Verbindung die freie Säure zu erhalten, fügt man am besten Ammoniumkarbonat bis zur beginnenden Fällung und lässt über Nacht stehen. So scheidet sich die Säure als dunkelroter, krystallinischer Niederschlag ab, während bei

[1]) Ber. XIX 1453.

anderen Verfahren mehr oder minder braun bis gelb gefärbte unansehnliche Niederschläge entstehen. Zur Stickstoffbestimmung wurde der Körper zweimal aus Weingeist umkrystallisiert.

Von der bei 110° getrockneten Substanz lieferten:
0,207 gr: 27,7 cbcm N bei 14,5° und 768 mm.

für: $NO_2 NH_2 C_6 H_3 NH - C_6 H_3 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$

berechnet:	gefunden:
N = 16,26 %	15,84 %.

Die Nitramidanilidosalicylsäure schmilzt bei 237°; sie löst sich in Alkalien mit dunkelroter, in Säuren mit gelber Farbe, ferner in Weingeist, Chloroform und Äther. Die ziegelrote Farbe wird beim Erhitzen cantharidenglänzend. Letztere Modification wird aber nicht bei 150° wieder ziegelrot, was nach dem sonst gleichen Verhalten mit dem entsprechenden Heim'schen Nitramidophenyl-β-Naphtylamin zu erwarten war. Dass die von den beiden Nitrogruppen zur Amidogruppe reduzierte diejenige ist, welche der NH-Gruppe benachbart ist, geht hervor aus der Bildung der

Nitrophenylazimidosalicylsäure.

$$NO_2 C_6 H_3 \begin{cases} N \\ \| \\ N_2 \end{cases} C_6 H_3 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$$

Ebenso wie Heim (l. c.) durch Diazotierung des Nitramidophenyl-β-Naphtylamin das Nitrophenylazimido-β-Naphtylamin und Schöpff (l. c.) aus der Anilidoamidobenzoësäure die Phenylazimidobenzoësäure erhielt, kam ich durch Diazotierung des vorhergehenden Körpers zu einer Nitrophenylazimidosalicylsäure. Zu dem Zwecke verzetzte ich die weingeistige Lösung der Nitramidanilidosalicylsäure mit wenig Amylnitrit und einigen Tropfen conc. Salzsäure. Beim Umrühren der Mischung ging die rotgelbe Farbe nach kurzer

Zeit in rotbraun über und die Reaktion war beendet. Durch Zusatz von Wasser konnte daraus das Diazotierungsprodukt krystallinisch abgeschieden werden; besser aber wird die nicht mit Wasser verdünnte, weingeistige Lösung auf den vierten Teil eingeengt, woraus sich dann die Nitrophenylazimidosalicylsäure in weichen bräunlich gefärbten Krystallen absetzt. Zur Entfärbung wurden sie nach dem Absaugen der Mutterlauge in Weingeist gelöst und mit Tierkohle gekocht. Aus dem farblosen, eingeengten Filtrat schieden sich dann weisse Flocken ab, die beim Stehen sich in feine Nadeln umsetzten. Auch wurde die Azimidoverbindung erhalten, als zu der Lösung eines nitramidanilidosalicylsauren Alkalis Natriumnitrit und dann tropfenweise Salzsäure unter Umrühren bis zur ganz schwachsauren Reaktion hinzugefügt wurde. Nach kurzer Zeit setzte sich ein brauner undeutlich krystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Sammeln auf einem Filter und Umkrystallisieren aus Weingeist unter Anwendung von Tierkohle zur Entfärbung dieselben weissen Nadeln gab. Zur Analyse wurde der Körper nochmals aus 90 %igem Weingeist umkrystallisiert.

Von der bei 100° getrockneten Substanz lieferten:

1. 0,122 gr 0,231 CO_2 und 0,0369 H_2O.
2. 0,245 gr 37,7 cbcm N bei 13,4° und 766 mm

für $NO_2 C_6 H_3 \begin{cases} N \\ \| \\ N_2 \end{cases} C_6 H_3 \begin{cases} OH \\ COOH. \end{cases}$

berechnet:	gefunden:	
	I.	II.
C = 52,0 %	51,64	—
H = 2,67 „	3,36	—
N = 18,66 „	—	18,28
O = 26,67 „		
100,00		

Die Nitrophenylazimidosalicylsäure schmilzt bei 269° unter Zersetzung und ist leicht löslich in Weingeist und Äther;

aus ersterem wird sie durch Wasser, aus letzterem duch Ligroin gefällt. Auch ist sie löslich in Chloroform und Alkalien. Aus letzterer Lösung scheidet Säure den freien Körper wieder ab. Die Versuche, durch die Eliminierung der (N_2) zur Anilidosalicylsäure zu gelangen, missglückten stets. Auch konnte ich über eine in dieser Richtung erfolgte Zersetzung eines Azimids in der Litteratur keine Angaben finden, vielmehr fand ich bei meinem Azimid die von Heim (l. c.) angegebene Indifferenz bestätigt.

Nachdem ich noch anzuführen habe, dass p-Nitrochlorbenzol nicht auf Amidosalicylsäure einwirkt, und dass o-Nitrochlorbenzol zwar eine Nitranilidosalicylsäure giebt, welche aber wirder nur ein Azimid geliefert hätte, habe ich die Versuche abgeschlossen.

Eine kurze Zusammenstellung der Resultate meiner Arbeit mag dieselbe beschliessen.

1. Wie aus den Ergebnissen der eingangs erwähnten Arbeiten und der meinigen, die als Fortsetzung jener unternommen wurde, ersichtlich ist, kann in der Einwirkung von Anilin auf Azosäuren keine Gesetzmässigkeit erkannt werden mit Ausnahme der regelmässigen Auslösung der Azogruppe.

2. Bei der Einwirkung von Anilin auf Diazosalicylsäure wird Stickstoff und Kohlensäure frei.

3. Die Hauptprodukte dieser Einwirkung sind:
   a. Dianilidobenzochinonanil.
   b. Azophenin.
   c) ein Harz von saurem Charakter, von dem durch Salzsäure ausser Anilin noch drei basische Verbindungen abgespalten wurden.

4. Unter gewissen Bedingungen geht die Reaktion sehr energisch von statten unter Rückbildung von Amidosalicylsäure.

5. Als Nebenprodukte können angesehen werden:
   a. Salicylsäurephenyläther,
   b. Anilidosalicylsäure, die mit Basen und Säuren gut

charakterisierte Verbindungen giebt und deren Ba-Salz mit 6 Mol. Wasser krystallisiert.

6. Bromsalicylsäure entsteht aus der Diazosalicylsäure durch Einwirkung von conc. Bromwasserstoffsäure in der Kälte bei Gegenwart von Kupferpulver in Weingeist.

7. Bromsalicylsaures Anilin und Bromsalicylsäureanilid bilden weisse, gut krystallisierende Nadeln vom Schmelzpunkt 134° resp. 222°.

8. Dasselbe Bromsalol entsteht sowohl bei der Bromierung des Salols in Schwefelkohlenstoff als auch aus Bromsalicylsäure, Phenol und Phosphortrichlorid.

9. Bei der Einwirkung von Bromsalol auf Natriumacetanilid entstehen:

a. Bromsalicylsaures Natrium.
b. Diphenylacetamid,
c. Bromsalicylsäureäthyläther und
d. Phenol.

Dinitrochlorbenzol und Amidosalicylsäure vereinigen sich zu Dinitranilidosalicylsäure, diese liefert:

11. bei der Reduktion mit
a. Zinnchlorür: Diamidanilidosalicylsäure.
b. Schwefelammonium: Nitramidanilidosalicylsäure, welche

12. bei der Diazotierung eine Nitrophenylazimidosalicylsäure giebt.

Die Arbeit wurde ausgeführt im Greifswalder Universitäts-Laboratorium; dem Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. H. Limpricht gegenüber fühle ich mich zu besonderem Danke verpflichtet für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die zu jeder Zeit in liebenswürdigster Weise mir erteilten Ratschläge.

Nicht minder bin ich Herrn Professor Dr. Schwanert dankbar für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und das Interesse für den Fortgang meiner Arbeit.